

54) MANUFACTURE OF LIGHT TRANSMISSION GLASS

(11) Kokai No. 54-134134 (43) 10.18.1979 (19) JP

(21) Appl. No. 53-41642 (22) 4.7.1978

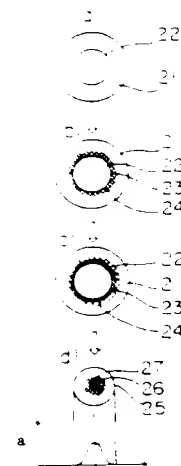
(71) NIPPON DENSHIN DENWA KOSHA(1) (72) TAKAO EDAHIRO(4)

(52) JPC: 12E1;104A0

(51) Int. Cl.² C03B37 00 G02B5 14

PURPOSE: To obtain a material preform for the title glass fibers having a high strength, and slight light transmission loss and strain, from a silica doped with nitrogen (or other oxide).

CONSTITUTION: The inside 22 of the porous glass tube 21 comprising the atmosphere of an NH_3 -containing gas is heated to produce nascent nitrogen, which is reacted with the porous inner surface of the tube 21 to form glass doped with nitrogen. The content of SiO_2N_x (S) on the pore surfaces of the tube 21 decreases with increasing distance from the surface; the part 23 with a high S content, and the part 24 with a low S content. The porous glass tube is heated in the vacuum or atmosphere of an inert gas at a high temperature to fill the pores, forming a transparent glass tube. The resulting tube is mounted on a lathe and heated at a higher temperature while being rotated to form a rod free from the hole 22'. A self-convergent preform having a refractive index which is the highest at the center and decreases toward the outer periphery.



a: amount of doped N

(54) SUSPENSION OF OPERATION OF COKE OVEN WITHOUT COOLING

(11) Kokai No. 54-134701 (43) 10.19.1979 (19) JP

(21) Appl. No. 53-41735 (22) 4.11.1978

(71) SHIN NIPPON SEITETSU K.K. (72) KAZUHIRO IEKO(3)

(52) JPC: 17A31

(51) Int. Cl.² C10B57 00

PURPOSE: To enable the suspension of coke oven operation with minimum heat consumption, without damaging the oven, by maintaining the lowest temperature of the upper part of the combustion chamber and that of the regenerator to specific values, and controlling the combustion to minimize the temperature fluctuation.

CONSTITUTION: The temperatures of the combustion chamber and the upper part of the regenerator are maintained to $\geq 800^\circ\text{C}$ and $\geq 700^\circ\text{C}$, respectively. The combustion chambers in a row are partially operated with short flame, and the temperature distribution in the chamber is uniformized. Heat insulation means are applied to the charging hole lids of the carbonization chamber, the basement of the ascension pipe and the end doors of the oven. The pressure in the carbonization chamber is kept positive by introducing an inert gas into the chamber to prevent the burning of carbon and the damage of refractory brick caused by joint-failure of brick, and to minimize the heat dissipation. The flow of the air for combustion and that of the exhaust gas are separately controlled to attain uniform heat flow throughout the regenerators.

(54) PREPARATION OF METALLURGICAL COKE

(11) Kokai No. 54-134702 (43) 10.19.1979 (19) JP

(21) Appl. No. 53-41802 (22) 4.11.1978

(71) SHIN NIPPON SEITETSU K.K. (72) KOUJIROU KOJIMA(1)

(52) JPC: 17A311

(51) Int. Cl.² C10B57 00

PURPOSE: To prepare metallurgical coke having low permeation index, by carbonizing a mixed coal having balanced cold strength and strength after gasification, in a conventional chamber oven.

CONSTITUTION: Several kinds of raw coal are mixed to get a mixed coal having an inert content of 25~35%, a content of vitrinite having a reflectivity of 1.10~1.50 of $\geq 35\%$, and an index obtained by multiplying the ash content and the basicity of ash (B-index) of ≤ 1.5 . The mixed coal is carbonized in a conventional coke oven to obtain high quality metallurgical coke having a cold strength (JIS drum strength DI_{10}^{25}) of ≥ 82.5 , and the strength after CO_2 gasification reaction (CRS) of ≥ 50 .

⑬日本国特許庁(JP)

⑭特許出願公開

⑯公開特許公報(A)

昭54-134702

⑰Int. Cl.²
C 10 B 57/00

識別記号 ⑱日本分類
17 A 311

庁内整理番号 ⑲公開 昭和54年(1979)10月19日
6946-4H

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑳製鉄用コークスの製造法

㉑特 願 昭53-41802

㉒出 願 昭53(1978)4月11日

㉓発 明 者 小島鴻次郎

国立市東2丁目12の19

㉔発 明 者 桜井義久

横浜市旭区川島町1969

㉕出 願 人 新日本製鉄株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6
番3号

㉖代 理 人 弁理士 大関和夫

明 細 書

1. 発明の名称

製鉄用コークスの製造法

2. 特許請求の範囲

多量原料炭を混合して通常の煉式コークスからより製鉄用コークスを製造する際、混合した原料炭のイナート含有量が25～35%、ビトリニットの反射率1.10～1.50の部分35%以上、灰分量と灰分の塊強度を乗じた指数(Ⅱ指数)が1.5以下になるように混合して製造したコークスの冷間強度(JISドラム強度)DI₁₀¹⁰⁰が82.5以上、00₂による反圧後強度(ORB)が50以上の強度を有するように原料炭を配合することを特徴とする製鉄用コークスの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は多品種の原料炭を混合して良質の製鉄用コークスを製造する方法に関するものである。

従来、高炉用コークスの特性値として冷間強度(JISドラム強度)が重視され検査が管理されてきた。そのためコークスの冷間強度を高めるた

めの方法は従来から非常に多くの方法が提案されかつ実施されている。例えばその一つの方法として石炭組織分析によるイナート灰分量とビトリニットの反射率分布から冷間強度を計算する方法がある。この方法による原料炭の配合最適化によれば、LV(低揮発分)強粘結炭は、そのビトリニットの反射率(R₀)が1.5～1.8で、しかもイナート量は20%以下であるため少量の添加によつても著しく強度を向上させる効果があることが知られており、広く適用されているが、LV強粘結炭は資源的に供給量に限度があり、しかも高価である。従つて大量に使用することとはできない。

またビトリニットの反射率(R₀)が1.1～1.5の準強粘結炭の中にも、各準味炭のコークス強度は強粘結炭に準ずる強度が得られるものもあるが、一般にイナート含有量が多いため流動性が低く、他の炭種との混合性が悪いことと、イナート量が25%以上になると混合炭のコークス強度が低下する傾向にあるため使用量に制限されている。このようにコークスの冷間強度は、製鉄用コークス

の特性を決定する要因として極めて重要であるが、近年の大型高炉の操業に対しては冷間強度のみでなく、 CO_2 によるガス化反応後の強度も重要な因子であることが認められてきた。

ところで、この反応後強度(ORSと称する)は次のように定義される。すなわちコークスを次の条件によりガス化する小規模試験法により一定時間反応させた後に取り出し、直ちにI型ドラム試験を行ったとき粉化しない量をORS%と称する。

ガス化反応条件

ガス組成(流量)	CO_2 100% (5 l/min)
反応温度	1100℃
反応時間	2時間
反応容器	ステンレス鋼 75φ
試料粒度(目)	20 ± 1 = 200φ
反応後強度試験(I型ドラム試験)	
試料	上記ガス化反応コークス
ドラム容器	I型(700×130φ)
回転数	600 rev 20 rpm
強度表示	+10 = % (強度試験投入量)

クスの強度を示す指数であるのに対しORSは高温部分(シャフト下段よりボシユ部)での強度を示すもので両特性値とも高炉操業に対して重要である。本発明はこのような高炉用コークスに要求されている上記2つの特性値を同時に満足するようにしたものである。

以下本発明の要旨を説明する。

まず本発明者は反応後強度について従来検討した結果、コークス製造条件が一定の場合には反応後強度は原料炭中のイナート含有量I%とビトリニットの反射率 R_0 %と以下に述べるB指数の三者により決まることを見出した。

すなわちB指数とは石炭中の灰分量と灰分中のアルカリ成分と酸性成分のモル比により導き出した指数である。石炭灰分中のアルカリ成分、すなわち K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 MnO はコークスの酸化性ガスに対して触媒的な促進作用をするのに対し、酸性成分、すなわち SiO_2 、 Al_2O_3 は負触媒的な阻害作用があることは従来から知られていた。また灰分量については灰分の増加とと

まてこのような反応後強度をある値以上に維持することが重要である具体的な例として、ある大型高炉における炉内還元抵抗指数がドラム強度と同程度以上に反応後強度と密接な関係があることを第1図に示す。

この還元抵抗指数(以下R値と称す)は高炉状況を示す一つの指標であつて、この値が小さい番、高炉操業状態が良好であることを示すのである。従つてこのR値を小さく維持するためにはドラム強度を高くすることと同時にORSも高いこととが望ましいが、本発明者の知見によれば、大型高炉においては経験的にR値は2.35以上と考えられるので、ドラム強度は $DI_{15}^{100} = 82.5$ 、ORS = 50以下と値となる。

しかしながら、ドラム強度とORSの両方には相関が小さく独立した特性値として考えられていたため、両特性値を同時に満足するような配合計画を作成することは非常に困難であつた。両特性値ともR値と相関があるのは、冷間強度が高炉の比較的低温度部分(シャフト中段より上部)でのコ-

もに反応性の増加することも定性的には知られていた。そこで

$B = \text{灰分量}(\%) \times (\text{アルカリ成分}) / \text{酸性成分}(\text{モル比})$

ここで、灰の組成分析により

アルカリ成分 = $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$

酸性成分 = $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$

灰分% = 工業分析による

として整理し、このB指数と石炭組織分析によるイナート量(I%)とビトリニットの反射率(R_0)の3つをパラメータとするとORSを良く表現することが出来ることを見出した。すなわち3つのパラメータによる次式のような3元2次方程式を設けて多くのデータから近似式を作成した。すなわち $ORS = aR_0^2 + bI^2 + cB^2 + dR_0I + eRB + fIB + gR_0 + hI + jB + k$ (1)式

(1)式において最小二乗法により(a……k)の10個の係数を決めて関数式を作成した結果、実験結果と良い相関が得られた。この関係の一例を第2図に示す。(1)式は3元2次方程式であるので多くの図示が可能であるが、この図はイナート量

一定(約20%)において、 R_0 とORBの関係はB指数により説明して示しているが、B指数が小さいORBは大きくなることと、 R_0 が1.10~1.50の間で最大強度になることが明らかに示されている。一方冷間強度についてはB指数とは関係なくI%と R_0 のみによつて決めることが出来ることは公知であり、通常の配合炭における DI_{15}^{100} はI%25~35%、 R_0 1.45~1.80で最大となることが知られている。

以上のように最大強度になる範囲は冷間強度と反応後強度によつてやや異なるが、本発明は両者を調和させるように多量原料炭を混合して高炉用コークスを製造する方法を提供するものである。(1)式は主として単炭炭の解析結果にもとづくものであるが、多量混合炭の場合には次の方法による。

混合すべき各銘柄炭の組織分析値からI%を求め、灰の分析値からB指数を求めておくと、混合比に応じて加重平均して混合炭のI%とB指数が求まるので、(1)式を変形して次式のようにする。

$$\text{合成 ORB} = \sum X_i Y_i = \sum X_i R_i^2 + \sum X_i R_i + L \quad (2)$$

次に混合炭中のビトリニットの R_0 が1.10~1.50の範囲では第2図および第4図(A)に見られるようにORBは60以上で最高になる領域であるが、冷間強度に影響を与える能力、強度指数(S.I.)は、 R_0 が1.5~1.8においては7以上であるのに対し1.10~1.50では6~7でやや低い(第4図B)。このことは混合炭の DI_{15}^{100} を82.5にするためにはS.I.を5以上にせねばならぬとすると(S.I.とは R_0 とI%から計算で求められるパラメータで公知の指数)、S.I.=7の強粘結炭なら20%ですむが、S.I.=6の場合には33%必要であることを意味する。(強粘結炭以外のS.I.の平均値が4.5と仮定する)。実際には日本に入荷する原料炭の中でビトリニットの反射率が1.10~1.50の準強粘結炭中にはイナータ成分が多いためビトリニットの含有割合を計算に入れると少なくとも35%以上の配合が必要となる。

以上の事実から実際に多量原料炭の配合計画を作成するためには、B指数1.5以下、イナータ含有量25~35%、ビトリニットの反射率1.10~1.50

値し

$$X = dI + eB + g \quad (3)$$

$$L = bI^2 + cB^2 + fIB + hI + jB + k \quad (4)$$

R_i — 各銘柄の平均反射率または混合炭の反射率分布から得られた各反射率

X_i — 各銘柄の混合比または混合炭の反射率分布から得られた各反射率部の量比

Y_i — 混合炭のI%、B指数に対応した各銘柄炭の反応後強度

このようにして得られた式から計算により得られたORBと実測値を対比すると第3図のように良い相関が得られた。

次にB指数については、低ければ低いORBは高くなるが、ORB=50を下限とするならばB指数を1.5以下に保てばよい。勿論第2図で見られるようにB指数=2であつても R_0 が1.10~1.50の原料炭のみからコークスを製造すればORB \geq 50にすることは可能であるが、日本の原料炭の供給から考慮して実面的でない。したがつてB指数1.5以下が許容される限界値と考えることが出来る。

の部分が35%という制約条件を入れてコンピュータにより配合割合を決定する。実際には以上の制約条件以外に必要な制約条件、例えば灰分量とか硫黄含有量等の上限値を設定してL.P.(Linear Programming)計算によると便利である。

ビトリニットの反射率1.10~1.50以外の原料炭については特に制限はないが、微粘結炭が多量に含まれていて冷間強度が82.5以上にすることが出来ない場合には特殊な操業法、たとえば粘結性補填剤の添加、成炭炭配合、加熱炭投入法等の手段によらねばならない。

実施例

コークスの冷間強度が一定値以上($DI_{15}^{100} = 81.5$)になるような配合炭の範囲において、配合炭の炭種構成を大巾に変更した場合の反応性および反応後強度の炭化の例を第1表に示した。またこの時の配合炭の反射率分布を自動測定法により測定した結果を第5図に示す。A配合はBV強粘結炭を多量に使用しているためLV強粘結炭の配合量が少なくなっている。これに対しB配合では準強粘結

炭の配合量が多くその代りHV剥粘結炭とLV強粘結炭の量が少なく高流動性炭をやや多く添加している。C配合は両者の中間的配合となっている。この三種の配合系列の中でB, C配合は本発明によるもので、ドラム強度は類似であってもORSは大きな差があり、本発明がすぐれていることを示している。

以上説明したように本発明は多種原料炭を用いて鋼鉄用コークスを製造する方法として極めて有用である。

第1表 配合炭種によるコークス性状変化

	A 配合	B 配合	C 配合
HV 剥粘	42	30	20
M' 高流動性	10	15	15
M 低流動性	15	5	10
L' 単強粘	20	35	45
LV 強粘	10	8	5
其 他 ⁽¹⁾	3	2	2
R ₀ = 1.10 ~ 1.50 間のビトリニット ⁽²⁾	21 %	30 %	42 %
V.M.	29.5	27.8	26.4
イナート %	24.8	28.5	31.2
A _{0.2}	8.0	9.5	8.8
B 指数	1.85	1.65	0.92
コークス性状			
DI ₁₅ ¹⁰⁰	81.5	83.0	82.5
ORS	38.8	46.5	58.5
反応量	41.2	34.2	25.6

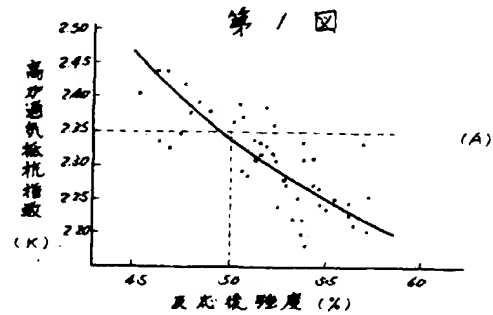
備考 (1) 其他とはP.O.または添加剤

(2) R₀ = 1.10 ~ 1.50 の量は自動測定によるビトリニットのみの反射率百分比を示している。

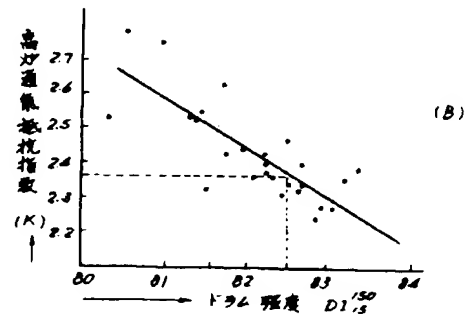
4. 図面の簡単な説明

第1図は或る大型高炉における反応後強度(ORS)と冷間強度(DI₁₅¹⁰⁰)と高炉の造風抵抗指数(K値)との関係を示した図、第2図は一定イナート量においてビトリニットの反射率(R₀)と反応後強度(ORS)との関係をB指数により区分して示した図、第3図は計算により求めたORSと実測したORSとを比較して示した図、第4図はORSと冷間強度指数(B.I.)をそれぞれビトリニットの反射率(R₀)との関係として示した図、第5図は実施例で示されているA, B, C配合の反射率分布を自動測定によりそれぞれ図示したものである。

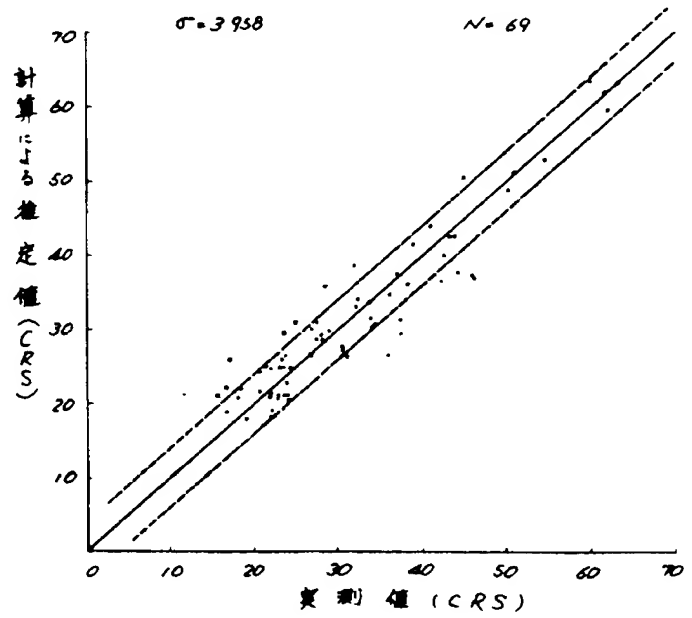
特許出願人 新日本製鐵株式会社
代理人 大 関 和 夫



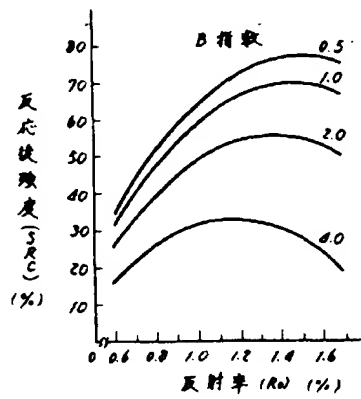
$$K = \frac{(BP)^2 - (TP)^2}{\Delta G \cdot 17} \quad \begin{cases} BP = \text{造風ガス圧} \\ TP = \text{炉内ガス圧} \\ G = \text{造風ガス量} \end{cases}$$



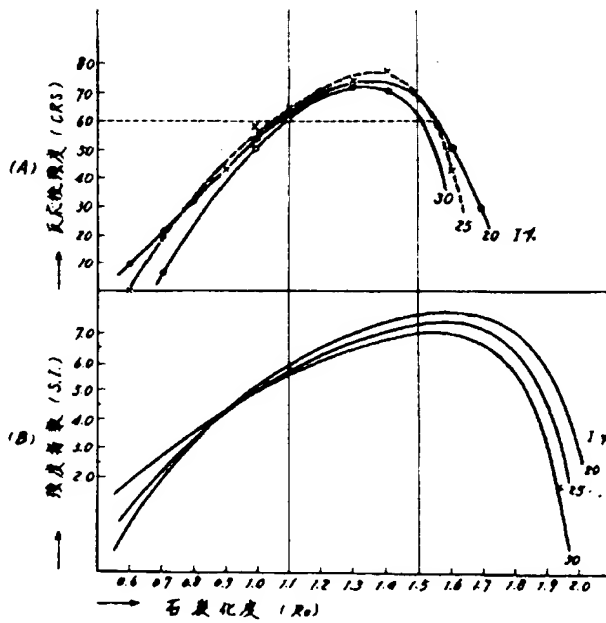
第3図



第2図



第4図



第5図

